

明 細 書

塗布具

技術分野

[0001] 本発明は、油性インキを含む塗布具に関し、特に油性ゲルインキを含む修正ペンに好適に用いることができ、使用に際してインキ収容管内における油性インキ及び逆流防止体の壁面付着残りを防ぎ、セルフクリーニング性に改良を加えた塗布具に関する。

背景技術

[0002] 従来、塗布具のインキ収容管に含まれる逆流防止体の基材成分として、ジグリセリンエチレンオキサイド付加物、ジグリセリンプロピレンオキサイド付加物を用いる場合、微粒子シリカを加えて粘度調整することが知られている(特許文献1、特許文献2)。

[0003] 特許文献1:特開2000-343875

[0004] 特許文献2:特開2003-34098

[0005] しかし、この逆流防止体は全体として十分な弾性を得ることが難しく、それゆえ、ペン先を上に向けて保存したとき、インキ収容管内で経時的に逆流防止体のタレによるインキ漏れが発生したり、インキ消費に伴い、インキ収容管の壁面に逆流防止体の付着残りが多く生じるという不具合がある。また衝撃に弱く、インキ収容管内で逆流防止体が変形しやすく、インキ漏れしやすい。

[0006] これは、上記基材成分の場合、微粒子シリカによる構造粘性の付与(ゲル化)が困難であることによる。おそらく、上記基材成分自身が少なからず界面活性を持つため、及び極性の高い物質であることが原因となり、ゲル形成を妨げているものと考えられる。

[0007] 一方、従来より、修正液などの油性インキが、使用とともにインキ収容管に付着することが無くセルフクリーニング性を発揮し、充填した量の総てが使用でき、更に、透明または半透明の容器を使用したときには、残量確認ができる修正具が提供されている(例えば、特許文献3)。

[0008] この特許文献3には、先端に内容液である修正液を塗布する塗布部を有し、前記

修正液を収容するタンク内の前記塗布部側に、隠蔽剤と沸点40～150℃の炭化水素系溶剤と該溶剤に可溶な被膜形成剤とより少なくともなる修正液を収容し、この修正液の後方界面と接触して、前記修正液の炭化水素系溶剤に不溶または難溶の有機溶剤及び／または水と粘度調整剤と界面活性剤とより少なくともなる逆流防止体を収容配置してなる修正具であって、前記界面活性剤としてフッ素系界面活性剤を含有することが開示されている。

[0009] 特許文献3:特開2002-103884

[0010] しかし、この修正具は、実際には前記セルフクリーニング性が弱く、経時的にインキ中に逆流防止体(インキ追従体)が修正液中に侵入しやすい。

[0011] また、特許文献4として、先端に内容液である修正液を塗布する塗布部を有し、前記修正液を収容するタンク内の前記塗布部側に、隠蔽剤と沸点40～150℃の炭化水素系溶剤と該溶剤に可溶な被膜形成剤とより少なくともなる修正液を収容し、この修正液の後方界面と接触して、粘度調整剤と前記修正液の炭化水素系溶剤に不溶または難溶の有機溶剤及び／または水とより少なくともなる逆流防止体を配置し、前記修正液収容タンクの内壁に少なくとも前記修正液の炭化水素系溶剤に不溶または難溶の有機溶剤及び／または水を塗布したものであることを特徴とする修正具が提供されている。

[0012] 特許文献4:特開2002-127680

[0013] しかし、かかる修正具も、収容タンクの内壁に少なくとも前記修正液の炭化水素系溶剤に不溶または難溶の有機溶剤及び／または水を塗布したものにすぎないため、経時的にコーティングされた有機溶剤及び／または水がなくなり、前記セルフクリーニング性が喪失する。

[0014] 本発明の課題は、十分な弾性を保有し、インキ収容管内の経時的なタレや、インキ消費に伴う、壁面付着残りを防ぎ、衝撃に対しても変形し難い逆流防止体を備えた修正具などの塗布具を提供するところにある。また本発明の課題は、これに加えて、インキ中に逆流防止体が侵入しにくく、インキ及び逆流防止体に対するセルフクリーニング効果の持続性が良好である修正具などの塗布具を提供するところにある。

発明の開示

課題を解決するための手段

[0015] 本発明は、インキ収容管内に、油性インキと、当該油性インキの流動に追従して可動する逆流防止体が収容された塗布具であって、上記逆流防止体が、ジグリセリンエチレンオキサイド付加物及びジグリセリンプロピレンオキサイド付加物の群から選択された少なくとも1種以上の基材成分と、ポリアクリル酸を含むゲル組成物からなり、
上記ポリアクリル酸が、前記逆流防止体の全量に対して0.1～3重量%含まれている塗布具である。

[0016] 前記ポリアクリル酸は、平均分子量が1,000,000以上のポリアクリル酸を含むことが好ましく、前記ポリアクリル酸の平均分子量が1,000,000以上であることがより好ましい。

[0017] 前記基材成分としては、前記逆流防止体の全量に対して87～99.9重量%含まれていることが好ましい。

[0018] また、前記逆流防止体は、さらに微粒子シリカを含むことが好ましい。特に、前記逆流防止体の全量に対してさらに微粒子シリカを1～10重量%含むことが好ましい。

[0019] なお、前記逆流防止体のゲル組成物に微粒子シリカを含む場合、前記ポリアクリル酸として、異なる平均分子量を持つ複数のポリアクリル酸で構成され、平均分子量が1,000,000以上、好ましくは1,500,000以上、より好ましくは2,000,000以上、さらに好ましくは3,000,000以上のポリアクリル酸を含み、かつ平均分子量が2,000,000以下、好ましくは1,500,000以下のポリアクリル酸が含まれることが好ましい。特に、平均分子量が2,000,000以上のポリアクリル酸と、平均分子量が1,500,000以下のポリアクリル酸が含まれる逆流防止体のゲル組成物が好ましい。

[0020] また前記油性インキの粘度が、
剪断速度が0.1(1/s)のとき700mPa·s以上であり、
剪断速度が100(1/s)のとき500mPa·s以下であることが好ましい。

[0021] また、前記油性インキが、脂肪族炭化水素系溶剤、脂環族炭化水素系溶剤の少なくともいずれかの有機溶剤を含むことが好ましい。

[0022] したがって、逆流防止体としては、ジグリセリンエチレンオキサイド付加物及びジグリ

セリンプロピレンオキサイド付加物の群から選択された少なくとも1種以上の基材成分と、平均分子量1,000,000以上のポリアクリル酸を含むゲル組成物からなり、

上記ポリアクリル酸が、前記逆流防止体の全量に対して0.1～3重量%含まれている油性インキ用逆流防止体が好ましい。

[0023] またさらに、修正インキに適した収容管の樹脂としてナイロン、ポリエチレンテレフタレート樹脂が挙げられるが、これらの樹脂は修正インキ等の油性インキとの濡れがよく、逆流防止体(インキ追従体或はインキフォロア)によるセルフクリーニング効果を出すことが困難であったことから、これを解決するには、油性インキとインキ収容管の濡れを悪くし、逆流防止体とパイプとの間の濡れを良くすることが必要であると考え、低極性のインキでの濡れが悪い極性樹脂としてポリビニルアルコール樹脂を添加し、さらに濡れを悪くする目的で選択的にフッ素系界面活性剤を追加したもの前記油性インキに少なくとも接する界面に形成することにより、上記課題を解決できることを見出した。

[0024] 本発明の好ましい塗布具は、前記構成に加えてさらに、前記インキ収容管が、前記油性インキ及び前記逆流防止体に接する界面を有し、前記界面に、ポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤の中で、少なくともポリビニルアルコールが含まれている塗布具である

[0025] また、本発明のさらに好ましい塗布具は、前記界面が、前記インキ収容管の内壁面上に形成されたコーティング層で構成されており、当該コーティング層に前記ポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤の中で、少なくともポリビニルアルコールが含まれている塗布具である。

[0026] 前記界面には、ポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤が含まれていることが好ましい。特に、前記界面にポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤が含まれている塗布具であって、前記フッ素系界面活性剤としてイオン性フッ素系界面活性剤を含み、前記ポリビニルアルコールとして前記界面活性剤とイオン性が逆となる変性ポリビニルアルコールを含む塗布具が好ましい。

[0027] 本発明は、このように、前記逆流防止体として、ジグリセリンエチレンオキサイド付加物及びジグリセリンプロピレンオキサイド付加物の群から選択された少なくとも1種以

上の基材成分と、ポリアクリル酸を含むゲル組成物からなり、

上記ポリアクリル酸が、前記逆流防止体の全量に対して0.1～3重量%含まれている逆流防止体であるため、この逆流防止体であれば十分な弾性を保有し、インキ収容管内での経時的なタレや、インキ消費に伴う、壁面付着残りを防ぎ、衝撃に対しても変形し難い逆流防止体を備えた修正具などの塗布具として提供することができる。

[0028] また本発明は、前記油性インキと前記逆流防止体に接する界面に、ポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤が含まれている塗布具であるので、インキ中に逆流防止体が侵入しにくく、前記セルフクリーニング効果の持続性が良好である修正具などの塗布具を提供することができる。特に、前記界面にポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤が含まれており、かつ前記フッ素系界面活性剤としてイオン性フッ素系界面活性剤、前記ポリビニルアルコールとして前記界面活性剤のイオン性に対してその逆となるイオン性の変性ポリビニルアルコールが含まれている場合、前記ポリビニルアルコールと前記界面活性剤との間にイオン的相互作用を持たせることができ、常温(20°C)を超える温度環境下、具体的には40°C以上の高温度環境下であってもセルフクリーニング効果を更に十分に維持することができ、保存安定性に優れている。

発明を実施するための最良の形態

[0029] (逆流防止体)

逆流防止体としては、水性逆流防止体(水性逆流止組成物など)を用いることができる。具体的には、ジクリセリンエチレンオキサイド付加物及びジグリセリンプロピレンオキサイド付加物の少なくともいずれかを基材とする等、公知の追従体又は逆流防止組成物が用いられるが、さらに、ジクリセリンエチレンオキサイド付加物及びジグリセリンプロピレンオキサイド付加物の少なくともいずれかを基材とし、ポリアクリル酸が逆流防止体全量に対して0.1～3重量%含まれているものが好ましい。

[0030] 前記ポリアクリル酸としては、平均分子量が1,000,000以上が好ましく、さらに好ましくは1,250,000以上、より好ましくは2,000,000以上、最適には3,000,000以上のものを使用することができる。また平均分子量の最大値としては、10,000,000以下が好ましく、さらに好ましくは4,000,000以下のものを使用することができ

る。平均分子量が1, 000, 000未満の場合、ゲルの形成が低下し、逆流防止体の弾性が低下し、タレの傾向が生じ、衝撃に対しても変形する傾向がでてくる。また平均分子量が10, 000, 000を超えても使用できるが、硬くなる傾向が生じるため、10, 000, 000以下が好ましく、さらに好ましくは4, 000, 000以下である。

[0031] 上記ポリアクリル酸は、前記逆流防止体の全量に対して0. 1～3重量%含まれていることが重要である。上記ポリアクリル酸が前記逆流防止体の全量に対して0. 1重量%未満の場合、ゲルが形成し難く、逆流防止体の弾性が不十分となり、タレ易く、衝撃に対しても変形し易い。また上記ポリアクリル酸が前記逆流防止体の全量に対して3重量%を超えて含まれる場合、硬くなり、油性インキに追従する逆流防止体の性能が低下する。

[0032] 上記ポリアクリル酸としては、架橋型ポリアクリル酸が好ましい。具体的にはBFグッドリッヂ社製、商品名、カーボポール941(平均分子量1, 250, 000)、カーボポール934(平均分子量3, 000, 000)、カーボポール940(平均分子量4, 000, 000)を用いることができる。

[0033] 前記逆流防止体の基材成分としては、ジグリセリンエチレンオキサイド付加物、ジグリセリンプロピレンオキサイド付加物を挙げることができる。ジクリセリンエチレンオキサイド付加物としては、例えばポリオキシエチレン(n)ジクリセリルエーテル、好ましい具体例として、阪本薬品工業社製、商品名、SC-E2000(エチレンオキサイド40モル付加物)、SC-E1500(エチレンオキサイド30モル付加物)を用いることができる。

[0034] また前記ジグリセリンプロピレンオキサイド付加物としては、例えばポリオキシエチレン(n)ジクリセリルエーテル、好ましい具体例として、阪本薬品工業社製、商品名、SC-P1000(プロピレンオキサイド14モル付加物)、SC-P750(プロピレンオキサイド9モル付加物)を用いることができる。

[0035] 前記ジグリセリンエチレンオキサイド付加物及び前記ジグリセリンプロピレンオキサイド付加物は、それぞれ選択的に用いることもできるが、混合して用いることもできる。かかる基材成分は、前記逆流防止体の全量に対して87～99. 9重量%含まれていることが好ましい。当該基材成分が前記逆流防止体の全量に対して87重量%未満である場合は、硬くなり、油性インキの流動に追従する逆流防止体の性能が低下す

る。当該基材成分が前記逆流防止体の全量に対して99.9重量%を超える場合、ポリアクリル酸の添加量が少なくなり、逆流防止体の弾性が不十分となり、タレ易く、衝撃に対しても変形し易い。

[0036] (微粒子シリカ)

本発明では、ジグリセリンエチレンオキサイド付加物及びジグリセリンプロピレンオキサイド付加物との関係において、微粒子シリカに代えて、前記ポリアクリル酸を用いることが重要である。すなわち、微粒子シリカをジグリセリンエチレンオキサイド付加物及びジグリセリンプロピレンオキサイド付加物と併用すると、既述の通り、上記基材成分の場合、微粒子シリカによる構造粘性の付与(ゲル化)が困難であることによる。上記基材成分自身が少なからず界面活性を持つため、及び極性の高い物質であることが原因となり、ゲル形成を妨げているものと考えられる。これに対して、ジグリセリンエチレンオキサイド付加物及びジグリセリンプロピレンオキサイド付加物に対して、微粒子シリカに代えて、前記ポリアクリル酸を用いると、用いるポリアクリル酸の平均分子量が大きいこともあり、前記基材の粘性を著しく増加させ、そしてゲル化させるため、逆流防止体は十分な弾性を保有し、インキ収容管内の経時的なタレや、インキ消費に伴う、壁面付着残りを防ぎ、衝撃に対しても変形し難くなる。

[0037] この点で、微粒子に代えて、前記ポリアクリル酸を単独で使用することが好ましいが、微粒子シリカを、前記ポリアクリル酸及び前記基材成分と特定含有量において併用することで、逆流防止体として十分な弾性を保有しつつ、任意に粘弾性をコントロールすることができるを見出した。これにより、インキ粘度、要求されるインキ流出量にあわせた逆流防止体を得ることができる。具体的には、上記ポリアクリル酸を前記逆流防止体の全量に対して0.1～3重量%、前記基材成分を前記逆流防止体の全量に対して87～99.9重量%、微粒子シリカを前記逆流防止体の全量に対して1～10重量%含ませることが望ましい。

[0038] 本発明で使用できる微粒子シリカとしては、親水性シリカ、疎水性シリカをいずれも使用することができるが、具体的には、日本エロジル社製、商品名「エロジル#380」(親水性シリカ、1次粒子平均粒径7μm)、「エロジル#200」(親水性シリカ、1次粒子平均粒径12μm)、「エロジルR-972」(疎水性シリカ、ジメチルジクロロシ

ランによる表面処理、1次粒子平均粒径16 μ m)、「(疎水性シリカ、アエロジルR-976」((疎水性シリカ、ジメチルジクロロシランによる表面処理、1次粒子平均粒径7 μ m)、「アエロジルR-812」((疎水性シリカ、ヘキサメチルジシラザンによる表面処理、1次粒子平均粒径7 μ m)を挙げることができる。

[0039] なお、ゲル組成物中に、かかる微粒子シリカを含ませる前記逆流防止体の場合は、本発明に使用する前記ポリアクリル酸としては、異なる平均分子量を持つ複数のポリアクリル酸で構成し、平均分子量が1,000,000以上、好ましくは1,500,000以上、より好ましくは2,000,000以上、最適には3,000,000以上のポリアクリル酸を含むと共に、これらのそれぞれのポリアクリル酸に対してそれより分子量が低いポリアクリル酸を含ませることが好ましい。具体的には、平均分子量が2,000,000以下、好ましくは1,500,000以下、さらに好ましくは1,250,000以下、より好ましくは1,000,000以下のポリアクリル酸を含ませることが好ましい。このような平均分子量の組み合わせにおいて、複数の平均分子量を持つポリアクリル酸を使用して、複数のピーク或は合成された1つのピークを有する分子量分布を示すポリアクリル酸で逆流防止体を構成すると、前記又は後述の基材が、既述した本発明の逆流防止体のゲル組成物(逆流防止体組成物)から離ショウ(経時で基材が逆流防止体組成物から滲み出す現象)することを防止することができる。離ショウが生じると、ペン先を上に向けた状態の場合、逆流防止体が痩せてインキが洩れたり、粘度が上昇して追随不良を起こすものである。かかる基材の逆流防止体組成物からの離ショウは、当該逆流防止体(組成物)中に微粒子シリカが含まれている場合に生じていると認められるが、おそらく上記のような低分子量のポリアクリル酸をさらに加えることにより、当該ポリアクリル酸が分散剤として働いて、微粒子シリカの凝集を妨げ、上記離ショウの発生を抑制しているものと推測される。

[0040] なお、前記ポリアクリル酸が、異なる平均分子量を持つ複数のポリアクリル酸で構成され、平均分子量が2,000,000以上のポリアクリル酸と、平均分子量が1,500,000以下のポリアクリル酸が含まれるゲル組成物(逆流防止体組成物)が最も好ましい。

[0041] 逆流防止体にはその他の添加成分として、界面活性剤、酸化防止剤、防腐剤、防

カビ剤等を必要に応じて任意に配合することができる。

[0042] 逆流防止体の製造方法としては、例えば、上記所定の各成分をロールミルにより分散して本発明に係る逆流防止体を得る。

[0043] (油性インキ)

前記油性インキとしては、着色剤、樹脂、有機溶剤及びゲル化剤を含有する塗布具が好ましいが、限定されない。

[0044] そして、修正ペンなどの修正具の場合、油性インキには着色剤(隠蔽材)として酸化チタンが含まれていることが望ましく、また油性インキには脂肪族炭化水素系溶剤、脂環族炭化水素系溶剤の少なくともいずれかの有機溶剤を含むことが好ましい。

[0045] さらに、上記ゲル化剤としては、上記有機溶剤に対する溶解度(20°C)が0.1~20重量%の溶解性ゲル化剤であり、インキの粘度は、剪断速度が0.1(1/s)のとき700mPa·s以上であり、剪断速度が100(1/s)のとき500mPa·s以下であることが望ましく、具体的なゲル化剤として金属石鹼を含むことが望ましい。特に、2エチルヘキサン酸アルミニウムを含むことが望ましい。

[0046] なお、この粘度の測定条件は、先端が1.0mm径のボールを60μmの隙間を持たせて保持したペン先を有する修正ペンを用いて、ボールの回転によってインキに剪断力を付与した際の粘度(mPa·s)を基準に示している。なお、本発明で示される油性インキの粘度は、HAAKE社製レオメーターRS-75を用い、20°Cで、Z20DINローターをもって測定した値である。

[0047] 前記逆流防止体の構造粘性とこの油性インキ(修正インキ)の粘度との組み合わせによって、インキの流出性とこれに弹性を保持しながら追従するさらに好ましい逆流防止体が含まれた塗布具を得ることができる。

[0048] (インキ収容管)

本発明に用いるインキ収容管としては、油性インキ中に含まれる脂肪族、脂環族炭化水素系溶剤に侵されない(吸液しない)こと、及び逆流止め基材(極性物質)に侵されないことが重要である。

これらのことと満たすインキ収容管は、ナイロン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂の群から選ばれる樹脂で構成されていること

が好ましい。具体的には、4, 6-ナイロン、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、6, 10-ナイロン、6, 12-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PBT(ポリブチレンテレフタレート)を例示することができる。外から残量が確認できるという点では、ナイロン樹脂やPET(ポリエチレンテレフタレート)が好ましい。後述の様に、油性インキに少なくとも接するインキ収容管の界面にポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤を含む場合は、インキ収容管をナイロン樹脂やPET(ポリエチレンテレフタレート)或はPBT(ポリブチレンテレフタレート)で構成することにより、経時的にインキの筋(通り道)がインキ収容管内に形成することを防ぎ、当該インキの筋(通り道)からインキが外部に漏れたり、溶剤が飛んでインキの保存性が喪失することを防ぐことができる。かかる点で、前記インキ収容管が、ナイロン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂の群から選ばれる樹脂で構成されていることが望ましい。

[0049] 本発明では、前記インキ収容管が、前記油性インキ及び前記逆流防止体に接する界面を有し、前記界面に、ポリビニルアルコール(PVA)及びフッ素系界面活性剤の中で、少なくともポリビニルアルコールが含まれている塗布具が好ましい。さらに好ましくは、前記界面に、ポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤が含まれている塗布具が好ましい。

[0050] 前記PVA(ポリビニルアルコール)としては、-OH基(水酸基)を多く含有し、極性がかなり高い(水溶性)ものが望ましい。その意味で、より好ましくは完全ケン化型又は完全ケン化型に近いPVAが望ましいが、部分ケン化型のPVAも使用することができる。より好ましいPVAとしては、完全ケン化型又は完全ケン化型に近いPVAであり、例えばケン化度98.0以上が好ましい。具体的には、完全ケン化品が好ましく、クラレ社製の商品名「クラレポバール」シリーズのPVA-102、PVA-103、PVA-104A、PVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-135、PVA-HCを用いることができる。中でも、クラレ社製の商品名「クラレポバール PVA105」(ケン化度98~99mol%、重合度500)が好ましい。その他、日本合成化学社製、NH-の商品名「ゴーセノールN型ポバール」シリーズのNH-26、NH-20、NH-18、N-300、NM-14、NM-11、NL-05が好ましい。また日本酢ビ

・ポバール社製の商品名「Vシリーズ」であるVC-20、V、VC-10や、「Jシリーズ」であるJC-25、JF-20、JF-17、JF-17L、JF-10、JF-05、JF-04を用いることができる。

[0051] PVAは、油性インキに接触する界面を構成するコーティング層を基準とすると、当該コーティング液全量に対して0.05wt%～20wt%、好ましくは0.5wt%～10wt%である。PVAがコーティング液全量に対して0.05wt%未満の場合は、前記油性インキに対してセルフクリーニング性が低下する。一方、PVAがコーティング液全量に対して20wt%を超える場合は、粘度が高くなりすぎ、コーティングし難い。

[0052] また本発明では、未変性PVA(未変性のポリビニルアルコール)のほか、常温を超える温度環境下、具体的には40°C以上の高温度環境下であってもセルフクリーニング効果を更に十分に維持できるところの保存安定性を確保するために、カチオン性又はアニオン性を持つ変性PVA(ポリビニルアルコール)を用いることができる。すなわち、-OH基(水酸基)を多く含有し、極性が高い(水溶性)PVA(ポリビニルアルコール)が好ましく、完全ケン化型又は完全ケン化型に近いカチオン変性又はアニオン変性のPVA(ポリビニルアルコール)が好ましく、例えばケン化度86.0以上が好ましい。より好ましいPVAとしては、具体的には、クラレ社製の商品名「クラレポバール KL-118」(アニオン変性ポリビニルアルコール、ケン化度95～99mol%)、同社製の商品名「クラレポバール CM-318」(カチオン変性ポリビニルアルコール、4級アンモニウム変性PVA、ケン化度86～91mol%)、日本合成化学社製、商品名「ゴーセファイマー K210」(カチオン変性ポリビニルアルコール)などのイオン変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

[0053] これらのイオン変性PVAは、油性インキに接触する界面を構成するコーティング層を基準とすると、当該コーティング液全量に対して0.05wt%～10wt%(未変性PVAと合わせて20wt%以下)、好ましくは0.1wt%～5wt%である。PVAがコーティング液全量に対して0.05wt%未満の場合は、前記油性インキに対してセルフクリーニング性が低下する。一方、PVAがコーティング液全量に対して20wt%を超える場合は、粘度が高くなりすぎ、コーティングし難い。

[0054] 本発明に用いられるフッ素系界面活性剤としては、水に対する溶解性を有する一

方、インキ溶剤(脂肪族・脂環族炭化水素の有機溶剤)に溶解しないこと、及び表面張力を顕著に下げる効果があることが重要である。イオン性フッ素系界面活性剤が好ましい。具体的には、セイミケミカル社製の商品名サーフロンシリーズのS-111、112、113、121、131、132、141、145を挙げることができる。また、ネオス社製の商品名「フタージェント」シリーズの100、150、300、400S、三菱マテリアル社製の商品名「エフトップ」シリーズのEF-101、102、104、105、112を挙げることができる。

[0055] 前記フッ素系界面活性剤は、油性インキに接触する界面を構成するコーティング層を基準とすると、当該コーティング液全量に対して0.005wt%～1wt%、好ましくは0.03wt%～0.5wt%含まれている。前記フッ素系界面活性剤がコーティング液全量に対して0.005wt%未満であると、表面張力を下げる事が困難である一方、1wt%を越えると、コーティング層の界面から前記フッ素系界面活性剤が油性インキ中に溶出しやすくなる。

[0056] 上記コーティング層を形成するコーティング液としては、PVA及びフッ素系界面活性剤の中で、少なくともポリビニルアルコールが含まれていることが重要であるが、水を含有するコーティング水溶液として用いることが好ましい。因って、前記PVAを前記コーティング液全量に対して0.05wt%～20wt%、前記フッ素系界面活性剤を更に加える場合はコーティング液全量に対して0.005wt%～1wt%含むコーティング水溶液とすることが好ましい。コーティング液には消泡剤、表面張力調整剤、防腐剤等を添加しても良い。

[0057] 本発明の塗布具は、たとえば次の製造方法によって得られる。すなわち、成形済みの収容管を、PVA及びフッ素系界面活性剤の水溶液にディッピングして、前記収容管の内壁面にPVA及びフッ素系界面活性剤の水溶液のコーティング層を形成させる。次に、オープン又は常温1日放置によって乾燥する。次に、この収容管に油性インキを充填し、さらに逆流防止体(逆流止め)を充填する。これにより、本発明の一実施態様の塗布具が得られる。

[0058] なお、本発明の塗布具において、収容管内面の界面を形成するには、上記ディッピングによってコーティング層を形成するほか、直接上記収容管内に塗装してコーティング層を形成するほか、押出成型やインジェクション成型などの公知の成型方法に

よって、収容管の内面にインキ収容管の成型と同時に、PVA及びフッ素系界面活性剤の中で、少なくともポリビニルアルコールを含む界面を有する内層を形成することもできる。また、インキ収容管を成形後、その内側に、PVA及びフッ素系界面活性剤の中で、少なくともポリビニルアルコールを含む界面を有する内層を成形体として成型することもでき、或はまた、PVA及びフッ素系界面活性剤の中で、少なくともポリビニルアルコールを含む界面を有する内層を成形体として成形後、その外側にインキ収容管の本体を成形体として成形することもできる。

[0059] あるいはまた、ナイロン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂の群から選ばれるインキ収容管の樹脂中に、PVA及びフッ素系界面活性剤の中で、少なくともポリビニルアルコールを含有させ、油性インキや逆流防止体と接する界面を、PVA及びフッ素系界面活性剤の中で、少なくともポリビニルアルコールを含む界面として構成することも可能である。

[0060] 本発明の具体的態様として、インキ収容管内に、油性インキと当該インキに接する逆流防止体が収容された塗布具であって、
上記インキ収容管が、前記油性インキ及び前記逆流防止体に接する界面を有し、前記界面に、ポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤の中で、少なくともポリビニルアルコールが含まれている塗布具が挙げられる。

[0061] そして、前記インキ収容管は、特に限定されないが、既述の通り、ナイロン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂の群から選ばれる樹脂で構成されていることが望ましい。これらは、脂肪族や脂環族炭化水素系溶剤に侵されず、吸液しない点で好まく、また極性物質の逆流止め基材(逆流防止体)に侵されない点で好ましい。具体的には、4, 6-ナイロン、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、6, 10-ナイロン、6, 12-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PBT(ポリブチレンテレフタレート)が好ましい。外から残量が確認できるという点ではナイロン全般とPETが好適である。

[0062] なお、界面に少なくともポリビニルアルコールが含まれる前記インキ収容管には、前記の通りの逆流防止体、即ちジグリセリンエチレンオキサイド付加物及びジグリセリンプロピレンオキサイド付加物の群から選択された少なくとも1種以上の基材成分と、ポ

リアクリル酸を含むゲル組成物からなり、上記ポリアクリル酸が、前記逆流防止体の全量に対して0.1ー3重量%含まれている逆流防止体を採用することが最適であるが、格別限定されない。インキ収容管内に油性インキが少なくとも収容された塗布具であって、上記インキ収容管が、前記油性インキに少なくとも接する界面を有し、前記界面に、ポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤の中で、少なくともポリビニルアルコールが含まれている塗布具であっても、少なくとも油性インキに対してセルフクリーニング性と備えた塗布具として採用することができる。

[0063] 最適な塗布具は、インキ収容管内に、油性インキと当該インキに接する逆流防止体が収容された塗布具であって、

上記インキ収容管が、ナイロン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリプロピレンテレフタレート樹脂の群から選ばれる樹脂で構成され、

上記インキ収容管が、前記油性インキ及び前記逆流防止体に接する界面を有し、前記界面に、ポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤を含み、

前記フッ素系界面活性剤としてイオン性フッ素系界面活性剤、前記ポリビニルアルコールとして前記界面活性剤とイオン性が逆となる変性ポリビニルアルコールを含み、

前記油性インキが、着色剤、樹脂、有機溶剤及びゲル化剤を含有し、

前記有機溶剤として、脂肪族炭化水素系溶剤、脂環族炭化水素系溶剤の少なくともいづれかの有機溶剤が含まれており、

前記ゲル化剤として金属石鹼が含まれており、

前記逆流防止体が、ジグリセリンエチレンオキサイド付加物及びジグリセリンプロピレンオキサイド付加物の群から選択された少なくとも1種以上の基材成分と、ポリアクリル酸を含むゲル組成物からなり、

上記ポリアクリル酸が、前記逆流防止体の全量に対して0.1ー3重量%含まれている塗布具である。

[0064] なお、塗布具としては、外筒内にインキ収容管を装備し、インキ収容管の一端側にペン先を備え方レフィール構造の塗布具のほか、前記インキ収容管の一端側にペン先を有し、他端側に当該インキ収容管に収容された少なくとも油性インキを加圧する

加圧装置を有した塗布具を用いることもできる。

実施例

[0065] 11—ナイロン樹脂で成形した口径(内径)4mmの透明のインキ収容管の一端にボール径1mmのペン先を組み付け、その上で、油性インキ全量に対して、酸化チタン50重量%、ロジン樹脂4重量%、脂肪族炭化水素系溶剤40重量%、及びゲル化剤(2エチルヘキサン酸アルミニウム)1.5重量%を含む油性インキを前記インキ収容管内に充填し、さらにその次に、前記油性インキの上から、表1に示す組成の実施例にかかる逆流防止体の組成物を充填した。また比較のため、上記と同様にして、表1に示す組成に代えて、表2に示す組成の比較例にかかる逆流防止体の組成物を充填した。なお、このインキ収容管には、PVAとフッ素系界面活性剤を含む後述のコーティング処理は、されていない。

[0066] 次に、表1及び表2に示した各組成の逆流防止体を含む修正用ボールペンについて、ペン先を上に向けた状態での保存性と、紙上に筆記したときの油性インキに対する逆流防止体の追従性を評価した。各表に結果を示す。

なお、保存性が良好は○、保存性が悪くタレが発生するものを×、インキ追従性が良好であるものを○、インキ追従性が悪いものを×で示している。いずれも外観観察による。

なお、上記保存性は、50°C、1ヶ月後の状態を評価している。

[0067] [表1]

(重量%)

逆流防止体 組成 (商品 名)	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SC-E2000	98.0	97.0				95.0		94.5			
SC-E1500			98.5				95.0			92.5	
SC-P1000				98.5					94.5		
SC-P750					99.9						92.9
カーボール940	2.0	3.0			0.1	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.1
カーボール934			1.5	1.5							
エロジル R-972						4.0		5.0		7.0	
エロジル #380							4.0		5.0		7.0
評価	逆流防止 体の保存 性(タレの 有無)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	油性インキ に対する 追従性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

(注記)

- SC-E2000 : シグリセリンエチレンオキサイト付加物、阪本薬品工業社製、エチレンオキサイト 40モル付加物
- SC-E1500 : シグリセリンエチレンオキサイト付加物、阪本薬品工業社製、エチレンオキサイト 30モル付加物
- SC-P1000 : シグリセリンプロピレンオキサイト付加物、阪本薬品工業社製、プロピレンオキサイト 14モル付加物
- SC-P750 : シグリセリンプロピレンオキサイト付加物、阪本薬品工業社製、プロピレンオキサイト 9モル付加物
- カーボール940 : 架橋型ポリacrylic acid、BFグッドリッチ社製、平均分子量4,000,000
- カーボール934 : 架橋型ポリacrylic acid、BFグッドリッチ社製、平均分子量3,000,000
- エロジル R-972 : 疏水性シリカ、日本エロジル社製、1次粒子平均粒径16 μm
- エロジル #380 : 親水性シリカ、日本エロジル社製、1次粒子平均粒径7 μm

[0068] [表2]

逆流防止体 組成 (商品名)	比較例 (重量%)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SC-E2000	95.0	96.0							
SC-E1500			96.0		93.0		90.0	85.0	
SC-P1000				95.0					
SC-P750						93.0			85.0
カーボール940	5.0								
カーボール934									
エロジル R-972		4.0			7.0			15.0	
エロジル #380			4.0	5.0		7.0	10.0		15.0
評 価	逆流防止体 の保存性(タ レの有無)	○	×	×	×	×	×	×	×
	油性インキに 対する追従 性	×	○	○	○	○	○	○	○

注記)

- SC-E2000 : ジグリセリンエチレンオキサイド付加物、阪本薬品工業社製、エチレンオキサイド40モル付加物
- SC-E1500 : ジグリセリンエチレンオキサイド付加物、阪本薬品工業社製、エチレンオキサイド30モル付加物
- SC-P1000 : ジグリセリンプロピレンオキサイド付加物、阪本薬品工業社製、プロピレンオキサイド14モル付加物
- SC-P750 : ジグリセリンプロピレンオキサイド付加物、阪本薬品工業社製、プロピレンオキサイド9モル付加物
- カーボール940 : 架橋型ポリアクリル酸、BFグッドリッチ社製、平均分子量4,000,000
- カーボール934 : 架橋型ポリアクリル酸、BFグッドリッチ社製、平均分子量3,000,000
- エロジル R-972 : 脳水性シリカ、日本エロジル社製、1次粒子平均粒径16 μm
- エロジル #380 : 脳水性シリカ、日本エロジル社製、1次粒子平均粒径7 μm

[0069] 表1及び表2より、ジグリセリンエチレンオキサイド付加物及びジグリセリンプロピレン

オキサイド付加物の群から選択された少なくとも1種以上の基材成分と、平均分子量
1,000,000以上のポリアクリル酸を含むゲル組成物からなり、

上記ポリアクリル酸が、前記逆流防止体の全量に対して0.1~3重量%である逆流
防止体を備えた塗布具であれば、逆流防止体のタレが経時に発生することもなく
保存性が良好であり、またインキ収容管内における油性インキの流出に対する追従
性も良好であった。

[0070] 本実施例の塗布具は、十分な弾性を保有し、インキ収容管内での経時的なタレや
、インキ消費に伴う、壁面付着残りを防ぎ、衝撃に対しても変形し難い逆流防止体を
備えている。

従って、インキ収容管内で経時に逆流防止体のタレによるインキ漏れが発生した
り、インキ消費に伴ってインキ収容管の壁面に逆流防止体の付着残りが多く生じると
いう不具合も防止され、また耐衝撃性を有し、インキ収容管内で逆流防止体が変形し

難いため、この点でもインキ漏れを防止することができる。

[0071] 次に、微粒子シリカをさらに加え、表3に示す組成以外は前記実施例と同様に、逆流防止体を調整し修正用ボールペンを作製して、ペン先を上に向けた状態での保存性と、紙上に筆記したときの油性インキに対する逆流防止体の追従性、及び保存時の離ショウを評価した。タレは経時で逆流防止体が変形する現象であり、ペン先を上に向けた状態での保存性で評価されるのは、既述の実施例の評価と同様である。離ショウ性は、経時で逆流防止体から基材が滲み出すものを×、滲み出さないものを○として評価した。表3はその結果を示す。上記保存性及び保存時の離ショウは、50 °C、1ヶ月後の状態を評価している。なお、表3は、微粒子シリカを含む逆流防止体であって、異なる平均分子量を持つ複数のポリアクリル酸を含み、平均分子量が2,000,000以上のポリアクリル酸を含み、これより平均分子量が低い平均分子量2,000,000以下、1,500,000以下、1,250,000以下、1,000,000以下のポリアクリル酸を含む逆流防止体を持つ塗布具である。表4は平均分子量が2,000,000以上のポリアクリル酸を含む塗布具である。

[0072] [表3]

逆流防止体 組成 (商品名)	分子 量 (万)	実施例									
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
SC-E2000	—	93.0	92.5	92.0	93.5	93.0	93.0	93.0	93.0	93.0	93.0
カーボール940	400	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0		
カーボール934	300									1.0	
カーボール941	125	1.0	1.5	2.0	1.0					1.0	
ジュンロンPW-110	100					1.0					
ジュンロンPW-111	10						1.0				
ジュンロンPW-150	200							1.0			1.0
アクベック HV-501E	150								1.0		1.0
エロジル R-972	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
評価	逆流防止体の保 存性(タレの有無)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	油性インキに対す る追従性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	逆流防止体の保 存時の離ショウ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

注記)

- SC-E2000 : ジグリセリンエチレンオキサイド付加物、阪本薬品工業社製、エチレンオキサイド40モル付加物
- カーボール940 : 架橋型ボリアクリル酸、BFグットリッチ社製、平均分子量4,000,000
- カーボール934 : 架橋型ボリアクリル酸、BFグットリッチ社製、平均分子量3,000,000
- カーボール941 : 架橋型ボリアクリル酸、BFグットリッチ社製、平均分子量1,250,000
- ジュンロンPW-110 : 架橋型ボリアクリル酸、日本純薬社製、平均分子量1,000,000
- ジュンロンPW-111 : 架橋型ボリアクリル酸、日本純薬社製、平均分子量100,000
- ジュンロンPW-150 : 架橋型ボリアクリル酸、日本純薬社製、平均分子量2,000,000
- アクベック HV-501E : 架橋型ボリアクリル酸、住友精化社製、平均分子量1,500,000
- エロジル R-972 : 疎水性シリカ、日本エロジル社製、1次粒子平均粒径16 μ m

[0073] [表4]

逆流防止体 組成 (商品名)	分子 量 (万)	(重量%)	
		比較例 10	11
SC-E2000	—	94.0	93.0
カーボン940	400	1.0	2.0
カーボン934	300		
カーボン941	125		
ジュンロンPW-110	100		
ジュンロンPW-111	10		
ジュンロンPW-150	200		
アクベック HV-501E	150		
エロジル R-972		5.0	5.0
評 価	逆流防止体の保存性(タ レの有無)	○	○
	油性インキに対する追従 性	○	○
	逆流防止体の保存時の 離ショウ	×	×

注記)

- SC-E2000 : ジクリセリンエチレンオキサイド付加物、阪本薬品工業社製、エチレンオキサイド40モル付加物
- カーボン940 : 架橋型ポリアクリル酸、BFグットリッチ社製、平均分子量4,000,000
- カーボン934 : 架橋型ポリアクリル酸、BFグットリッチ社製、平均分子量3,000,000
- カーボン941 : 架橋型ポリアクリル酸、BFグットリッチ社製、平均分子量1,250,000
- ジュンロンPW-110 : 架橋型ポリアクリル酸、日本純薬社製、平均分子量1,000,000
- ジュンロンPW-111 : 架橋型ポリアクリル酸、日本純薬社製、平均分子量100,000
- ジュンロンPW-150 : 架橋型ポリアクリル酸、日本純薬社製、平均分子量2,000,000
- アクベック HV-501E : 架橋型ポリアクリル酸、住友精化社製、平均分子量1,500,000
- エロジル R-972 : 疎水性シリカ、日本エロジル社製、1次粒子平均粒径16 μ m

[0074] 表3、表4より、微粒子シリカを含む逆流防止体の場合、異なる平均分子量を持つ複数のポリアクリル酸を含み、平均分子量が2,000,000以上のポリアクリル酸を含み、これより平均分子量が低い平均分子量2,000,000以下、1,500,000以下、1,250,000以下、1,000,000以下のポリアクリル酸を含む逆流防止体を持つ塗布具が、ペン先を上に向けた状態での保存性と、紙上に筆記したときの油性インキに対する逆流防止体の追従性を保持しながら、基材の離ショウを防止していることが認められる。

[0075] 次に、11-ナイロン樹脂で成形した口径(内径)4mmの透明のインキ収容管を、表5に示す各コーティング水溶液内にディッピングした。コーティング水溶液は表5の処

理液組成で構成されており、例えば実施例22の塗布具では、PVAをコーティング液全量に対して5wt%、前記フッ素系界面活性剤を固形分で0.15wt%含むように調製されている。次にそれぞれの同水溶液から前記各インキ収容管を取り出し、常温1日間風乾して、前記各インキ収容管の内壁面にPVAとフッ素系界面活性剤を含むコーティング層を形成した。他の実施例、比較例も同様にして、各インキ収容管の内壁面に上記コーティング層を形成した。

[0076] [表5]

		実施例																	
		(重量%)																	
		イオン性	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
処理液	PA-105	ノニオン	5.0	5.0	2.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0			5.0	5.0	5.0	5.0
組成	CH-318	カチオン			0.1	0.1	0.01	0.1	1.0	5.0	0.1	0.1	10.0	0.1					
成形	PA-118	アニオン													0.1	5.0	10.0	0.1	
ナフロンS-111N	アニオン	0.15	0.45	0.15	0.03	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.3	0.45	0.15	0.15				0.15	
ナフロンS-121N	カチオン														0.15	0.15	0.15	0.15	
水		94.85	94.55	97.75	94.87	94.84	94.75	93.85	89.85	94.6	94.45	89.75	89.85	94.75	94.75	89.85	89.85	94.75	
合計(コーティング被塗面積)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
ハイブリッド化後 のセルフリ ーンング性	初期	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	20°C 3日 保存	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	50°C 3日 保存	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	×	

※注記

PA-105: クラレ社製の商品名「クラレボーナル PVA105」(ケン化度9.8～9.9mol%、重合度500)
 CH-318: クラレ社製、商品名「クラレボーナル CM-318」(カチオン性ポリビニルアルコール、4級アノニウム交換性PVA、ケン化度8.6～9.1mol%)
 PA-118: クラレ社製、商品名「クラレボーナル KL-118」(アニオン性ポリビニルアルコール、ケン化度9.5～9.9mol%)
 ナフロンS-111N: セイミケミカル社製、商品名「サーフロンS-111N」(アニオニ性ポリフッ素系界面活性剤、濃度3.0%)
 ナフロンS-121N: セイミケミカル社製、商品名「サーフロンS-121N」(カチオン性ポリフッ素系界面活性剤、濃度3.0%)、表中の数値は固形分の重量%

[0077] 次に、このインキ収容管の一端にボール径1mmのペン先を組み付け、その上で、

油性インキ全量に対して、酸化チタン50重量%、ロジン樹脂4重量%、脂肪族炭化水素系溶剤40重量%、及びゲル化剤(2エチルヘキサン酸アルミニウム)1.5重量%を含む油性インキを前記インキ収容管内に充填し、さらにその次に、前記油性インキの上から、ジクリセリンエチレンオキサイド付加物(阪本薬品社製、商品名「SC-E2000」)を基材として逆流防止体全量に対して98.5重量%含み、分子量1,000,000以上のポリアクリル酸(BFグッドリッチ社製、商品名「カーボポール940」)が逆流防止体全量に対して0.1～3重量%含む逆流防止体を充填した。

[0078] この油性インキ及び逆流防止体が収容された上記インキ収容管を用いて、紙面に塗布すると、インキ中に逆流防止体が侵入しにくく、修正液などの油性インキが使用とともにインキ収容管に付着することが無く、セルフクリーニング性を持続的に発揮し、更に、透明のインキ収容管であるため残量確認が明瞭にできる。また、イオン性フッ素系界面活性剤と当該界面活性剤とイオン性が逆となる変性ポリビニルアルコールを含むコーティング水溶液で処理されたインキ収容管を用いた塗布具であれば、50℃の高温環境下においても、セルフクリーニング性を持続的に発揮している。なお、表5中、セルフクリーニング性の評価において「初期」とは、ボールペン組み付け時ににおいてインキを紙面に最初に塗布した時期を示し、「3日保存」とはボールペン組み付け時点から3日後に紙面に塗布したときのセルフクリーニング性の状態を示している。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明の塗布具は、修正ペンなどの修正具その他の塗布具に用いることができる。

請求の範囲

[1] インキ収容管内に、油性インキと、当該油性インキに接し、当該油性インキの流動に追従して可動する逆流防止体が収容された塗布具であって、
前記逆流防止体が、ジグリセリンエチレンオキサイド付加物及びジグリセリンプロピレンオキサイド付加物の群から選択された少なくとも1種以上の基材成分と、ポリアクリル酸を含むゲル組成物からなり、
上記ポリアクリル酸が、前記逆流防止体の全量に対して0.1～3重量%含まれている塗布具。

[2] 前記ポリアクリル酸は、平均分子量が1,000,000以上のポリアクリル酸を含む請求の範囲1記載の塗布具。

[3] さらに微粒子シリカを含み、かつ前記ポリアクリル酸として、異なる平均分子量を持つ複数のポリアクリル酸で構成され、平均分子量が2,000,000以下のポリアクリル酸が含まれる請求の範囲2記載の塗布具。

[4] さらに微粒子シリカを含み、かつ前記ポリアクリル酸として、異なる平均分子量を持つ複数のポリアクリル酸で構成され、平均分子量が2,000,000以上のポリアクリル酸と、平均分子量が1,500,000以下のポリアクリル酸が含まれる請求の範囲2記載の塗布具。

[5] 前記基材成分が、前記逆流防止体の全量に対して87～99.9重量%含まれている請求の範囲1記載の塗布具。

[6] 前記逆流防止体が、前記逆流防止体の全量に対して微粒子シリカを1～10重量%含む請求の範囲1記載の塗布具。

[7] 前記油性インキの粘度が、
剪断速度が0.1(1/s)のとき700mPa·s以上であり、
剪断速度が100(1/s)のとき500mPa·s以下である
請求の範囲1記載の塗布具。

[8] 前記油性インキが、脂肪族炭化水素系溶剤、脂環族炭化水素系溶剤の少なくともいずれかの有機溶剤を含む請求の範囲1記載の塗布具。

[9] 前記インキ収容管が、前記油性インキ及び前記逆流防止体に接する界面を有し、

前記界面に、ポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤の中で、少なくともポリビニルアルコールが含まれている請求の範囲1記載の塗布具。

- [10] 前記界面が、前記インキ収容管の内壁面上に形成されたコーティング層で構成されており、当該コーティング層に前記ポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤の中で、少なくともポリビニルアルコールが含まれている請求の範囲9記載の塗布具。
 - 。
- [11] 前記界面に、ポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤が含まれている塗布具である請求の範囲9記載の塗布具。
- [12] 前記ポリビニルアルコールが、ノニオン性、カチオン性及びアニオン性の群から選ばれた1つまたは2つ以上のイオン性のポリビニルアルコールを含む請求の範囲9記載の塗布具。
- [13] 前記フッ素系界面活性剤が、ノニオン性、カチオン性及びアニオン性の群から選ばれた1つまたは2つ以上のイオン性のフッ素系界面活性剤を含む請求の範囲9記載の塗布具。
- [14] 前記フッ素系界面活性剤がイオン性フッ素系界面活性剤を含み、前記ポリビニルアルコールが前記界面活性剤とイオン性が逆となる変性ポリビニルアルコールを含む、請求の範囲9記載の塗布具。
- [15] 前記ポリビニルアルコールがカチオン性の変性ポリビニルアルコールで、前記フッ素系界面活性剤がアニオン性フッ素系界面活性剤であるか、又は、前記ポリビニルアルコールがアニオン性の変性ポリビニルアルコールで、前記フッ素系界面活性剤がカチオン性フッ素系界面活性剤である、請求の範囲14記載の塗布具。
- [16] 前記インキ収容管が、ナイロン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂の群から選ばれる樹脂で構成されている請求の範囲9記載の塗布具。
- [17] 前記油性インキが、着色剤、樹脂、有機溶剤及びゲル化剤を含有する、請求の範囲9記載の塗布具。
- [18] 着色剤が酸化チタンを含む請求の範囲17記載の塗布具。
- [19] 油性インキが、脂肪族炭化水素系溶剤、脂環族炭化水素系溶剤の少なくともいず

れかの有機溶剤を含む請求の範囲9記載の塗布具。

[20] 上記ゲル化剤は上記有機溶剤に対する溶解度(20°C)が0.1～20重量%の溶解性ゲル化剤であり、インキの粘度は、剪断速度が0.1(1/s)のとき700mPa·s以上であり、剪断速度が100(1/s)のとき500mPa·s以下である請求の範囲17記載の塗布具。

[21] 油性インキが、ゲル化剤として金属石鹼を含み、有機溶剤として脂肪族炭化水素系溶剤、脂環族炭化水素系溶剤の少なくともいずれかを含む請求の範囲17記載の塗布具。

[22] インキ収容管内に、油性インキと当該インキに接する逆流防止体が収容された塗布具であって、
上記インキ収容管が、ナイロン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂の群から選ばれる樹脂で構成され、
上記インキ収容管が、前記油性インキ及び前記逆流防止体に接する界面を有し、
前記界面に、ポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤を含み、
前記フッ素系界面活性剤としてイオン性フッ素系界面活性剤、前記ポリビニルアルコールとして前記界面活性剤とイオン性が逆となる変性ポリビニルアルコールを含み、
前記油性インキが、着色剤、樹脂、有機溶剤及びゲル化剤を含有し、
前記有機溶剤として、脂肪族炭化水素系溶剤、脂環族炭化水素系溶剤の少なくともいずれかの有機溶剤が含まれており、
前記ゲル化剤として金属石鹼が含まれており、
前記逆流防止体が、ジグリセリンエチレンオキサイド付加物及びジグリセリンプロピレンオキサイド付加物の群から選択された少なくとも1種以上の基材成分と、ポリアクリル酸を含むゲル組成物からなり、
上記ポリアクリル酸が、前記逆流防止体の全量に対して0.1～3重量%含まれている塗布具。

[23] インキ収容管内に油性インキが少なくとも収容された塗布具であって、
上記インキ収容管が、前記油性インキに少なくとも接する界面を有し、

前記界面に、ポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤の中で、少なくともポリビニルアルコールが含まれている塗布具。

- [24] 前記インキ収容管の一端側にペン先を有し、他端側に当該インキ収容管に収容された少なくとも油性インキを加圧する加圧装置を有してなる請求の範囲1記載の塗布具。
- [25] 上記金属石鹼が、2エチルヘキサン酸アルミニウムである請求項21記載の塗布具
 -
- [26] 上記金属石鹼が、2エチルヘキサン酸アルミニウムである請求項22記載の塗布具
 -
- [27] ジグリセリンエチレンオキサイド付加物及びジグリセリンプロピレンオキサイド付加物の群から選択された少なくとも1種以上の基材成分と、平均分子量1, 000, 000以上 のポリアクリル酸を含むゲル組成物からなり、
上記ポリアクリル酸が、前記逆流防止体の全量に対して0. 1～3重量%含まれている油性インキ用逆流防止体。
- [28] ジグリセリンエチレンオキサイド付加物及びジグリセリンプロピレンオキサイド付加物の群から選択された少なくとも1種以上の基材成分と、微粒子シリカと、平均分子量2, 000, 000以上のポリアクリル酸と、平均分子量1, 500, 000以下のポリアクリル酸を含むゲル組成物からなり、上記ポリアクリル酸が、前記逆流防止体の全量に対して0. 1～3重量%含まれている油性インキ用逆流防止体。
- [29] 油性インキに少なくとも接する界面を有し、
前記界面に、ポリビニルアルコール及びフッ素系界面活性剤の中で、少なくともポリビニルアルコールが含まれているインキ収容管。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B43L19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B43L19/00, B43K7/00-7/12Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-34099 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 04 February, 2003 (04.02.03), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 5, 6, 8, 16, 27 7, 9, 10, 17-21, 24-26 3, 4, 11-15, 22, 23, 28, 29
Y	JP 2001-158869 A (Sakura Color Products Corp.), 12 June, 2001 (12.06.01), Full text; Figs. 1, 2 & US 6406204 B1 & EP 1085064 A2	7, 17-21, 24-26 22
A		

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 January, 2005 (28.01.05)Date of mailing of the international search report
15 February, 2005 (15.02.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2004/016344

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-145985 A (Mitsubishi Pencil	23,29
Y	Co., Ltd.),	9,10,24
A	21 May, 2003 (21.05.03), Full text; Figs. 1 to 4 & WO 2003/020534 A1	11-15,22
P, X	JP 2004-262200 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 24 September, 2004 (24.09.04), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	23,29
A	JP 2002-293085 A (Pentel Co., Ltd.), 09 October, 2002 (09.10.02), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	9-15,22,23, 29
A	JP 2000-343875 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Full text & US 6491466 B1 & WO 2000/074864 A1 & AU 4616100 A	1-29
A	JP 2003-34098 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 04 February, 2003 (04.02.03), Full text (Family: none)	1-29
A	JP 2002-103884 A (Pentel Co., Ltd.), 09 April, 2002 (09.04.02), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-29
A	JP 2002-127680 A (Pentel Co., Ltd.), 08 May, 2002 (08.05.02), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-29

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1. 7 B43L19/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1. 7 B43L19/00
B43K 7/00-7/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-34099 A (三菱鉛筆株式会社) 2003. 02. 04, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6, 8, 16, 27
Y		7, 9, 10, 17-21, 24-26
A		3, 4, 11-15, 22, 23, 28, 29

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
28.01.2005国際調査報告の発送日
15.2.2005国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号特許庁審査官 (権限のある職員)
藏野 いづみ

2T 8913

電話番号 03-3581-1101 内線 3266

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 2001-158869 A (株式会社サクラクレパス) 2001. 06. 12, 全文、第1, 2図&US 6406204	7, 17-21, 24-26
A	B1&EP 1085064 A2	22
X	JP 2003-145985 A (三菱鉛筆株式会社) 2003. 05. 21, 全文、第1-4図&WO 2003/02053	23, 29
A	4 A1	9, 10, 24 11-15, 22
PX	JP 2004-262200 A (三菱鉛筆株式会社) 2004. 09. 24, 全文、第1-4図 (ファミリーなし)	23, 29
A	JP 2002-293085 A (ぺんてる株式会社) 2002. 10. 09, 全文、第1-3図 (ファミリーなし)	9-15, 22, 23, 29
A	JP 2000-343875 A (三菱鉛筆株式会社) 2000. 12. 12, 全文&US 6491466 B1&WO 2000/074864 A1&AU 4616100 A	1-29
A	JP 2003-34098 A (三菱鉛筆株式会社) 2003. 02. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-29
A	JP 2002-103884 A (ぺんてる株式会社) 2002. 04. 09, 全文、第1-2図 (ファミリーなし)	1-29
A	JP 2002-127680 A (ぺんてる株式会社) 2002. 05. 08, 全文、第1-2図 (ファミリーなし)	1-29